Über o-disubstituierte Chinone.

Inaugural-Dissertation

der mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg

zur Erlangung der Doktorwürde

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

vorgelegt von

Fritz Engelhorn
aus Mannheim.

Borna-Leipzig
Buchdruckerei Robert Noske
1913.

Herrn Professor Dr. Johannes Thiele, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich auch an dieser Stelle für seine mannigfachen Ratschläge und sein stets reges Interesse herzlichst danken.

Dem Andenken meines Vaters.

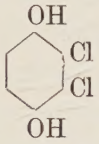
Meiner Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

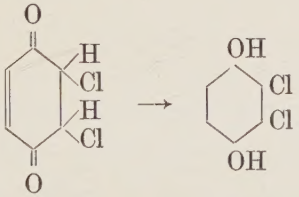
https://archive.org/details/IA41548001_0047

Theoretischer Teil.

Peratoner und Genco haben das o-Dichlorhydrochinon,



das bis dahin noch unbekannt war und sich durch Umlagerung von Chinondichlorid



nicht darstellen ließ, durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf eine wasserfreie ätherische Lösung von Hydrochinon und langsames Verdunsten des Lösungsmittels erhalten.[1])

Die Zwischenprodukte, die hierbei isoliert werden konnten, waren Chinhydron, Chinon und Chinondichlorid. Es findet also erst Oxydation, dann Addition statt. Das Chinondichlorid soll sich dann zum Dichlorhydrochinon umlagern. Dieser letzte Vorgang wurde dem Einfluß der aus dem Sulfurylchlorid entstandenen schwefligen Säure zugeschrieben. Die Bestätigung dieser Annahme wurde in der Einwirkung von schwefliger

---

[1]) Gazz. chim. 24. II. 384.

Säure auf in Wasser aufgeschlämmtes Chinondichlorid gefunden. Hierbei sollte sich nach 3 Tagen die Umlagerung in das entsprechende Hydrochinon vollzogen haben.

Bis dahin war eine solche Tendenz von Diketonform zum tautomeren Hydrochinon unbekannt und ist es auch für andere Derivate, wie das Chinondibromid, geblieben.[1])

Ebensowenig zeigen andererseits orthosubstituierte Hydrochinone, wie o-Dicyanhydrochinon und seine Dihalogenderivate, Neigung, in die tautomeren Diketonformen überzugehen.[1]) Auch die Tetrahalogenchinone zeigen keinerlei solche Tendenz. Peratoner und Genco wollten also in der Einwirkung der schwefligen Säure den Weg von einer tautomeren Form zur anderen gefunden haben.

In einer großen Reihe von Versuchen zur Umlagerung des Chinondichlorids in Dichlorhydrochinon in wäßriger, mit schwefliger Säure gesättigter Lösung nach der von den beiden Verfassern angegebenen Vorschrift[2]) gelang es jedoch nicht, die geeigneten Reaktionsbedingungen wieder aufzufinden. Es konnte nur Monochlorhydrochinon isoliert werden, und es muß dahingestellt bleiben, welche Bedingungen zur Durchführung der Umlagerung des Chinondichlorids notwendig sind. Dagegen war der als Orthodichlorhydrochinon beschriebene Körper durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf in Äther gelöstes Hydrochinon und Verdunsten des Lösungsmittels, so wie angegeben, in guter Ausbeute zu erhalten. Wurde jedoch der Äther nicht vollkommen der freiwilligen Verdunstung bei etwa 20—25° überlassen, sondern nach etwa einem Tage, währenddem der Kolben mit dem Reaktionsgemisch verschlossen war,

---

[1]) A. 349. 47.

[2]) Gazz. chim. 24. II.

abdestilliert, konnte das gesuchte Produkt nicht isoliert werden. Auch andere Abänderungen der Reaktionsbedingungen führten nicht zum Ziel.

So wurde z. B. Chinondichlorid in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst. Nach einigen Stunden wurde das Lösungsmittel wieder verflüchtigt. Im Rückstand war keine Spur von Hydrochinon nachzuweisen.

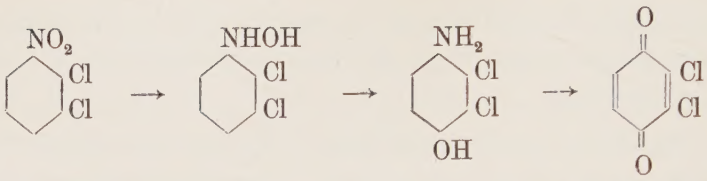
Chinondichlorid wurde in Äther gelöst, Schwefeldioxyd eingeleitet und im trocknen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit. Auch hier blieb das Ausgangsmaterial unverändert.

Eine mit schwefliger Säure gesättigte wasserfreie ätherische Lösung von Chinondichlorid wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Produkt wurde unverändert wieder erhalten.

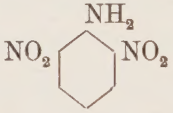
Wurde in die ätherische Lösung von Chinondichlorid oder Hydrochinon Chlor und schwefliges Säuregas, beides bis zur Sättigung, eingeleitet und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, konnte immer nur als Rückstand Chloranil, das sich schon beim Einleiten von Chlor abscheidet, gefunden werden.

Da es nun also nach diesen Feststellungen zum mindesten fraglich schien, ob sich Chinondichlorid durch Einwirkungen irgendwelcher Art überhaupt zum tautomeren Hydrochinon umlagern ließ, schien die einwandfreie Synthese des letzteren zur Identifikation mit dem von Peratoner und Genco gefundenen Körper sehr erwünscht.

Zu diesem Zweck war als Ausgangsmaterial das v-o-Dichlornitrobenzol darzustellen. Über das entsprechende Hydroxylamin und Paraamidophenol mußte man zum Orthodichlorchinon gelangen.



Nachdem verschiedene Wege entweder nicht oder in sehr schlechter Ausbeute zum Ausgangsmaterial geführt hatten (experimenteller Teil 1—8), zeigte sich der über das v-Dinitranilin.



als außerordentlich brauchbar.

Überraschenderweise wurde nämlich nach seiner Diazotierung in konzentrierter Salzsäure und dem Zusatz von Kupferpulver ohne weiteres das v-o-Dichlornitrobenzol erhalten.

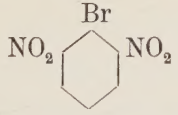
Dies ist wohl der einzige bis jetzt beobachtete Fall des direkten Ersatzes einer Nitrogruppe durch Chlor bei Einwirkung von Salzsäure. Die einzige in der Literatur aufgefundene Analogie ist der Ersatz der Nitrogruppe in der Nitrostrychninsulfosäure durch Brom.[1]) Da jedoch ihre Konstitution noch nicht festgestellt ist, läßt sich ein einwandfreier Vergleich nicht ziehen. Ähnliche Labilität der Nitrogruppe wie bei den angeführten Reaktionen zeigen nur noch die α-Nitroanthrachinone, wo beim Erhitzen mit Kalk oder wasserhaltigem Pyridin die Hydroxylgruppe, beim Erhitzen mit alkoholischem Kali die Alkoxylgruppe, durch Behandeln mit Bisulfit manchmal die Sulfogruppe an Stelle der Nitrogruppe eingeführt werden kann.

[1]) B. 43. 2362.

Der umgekehrte Vorgang dagegen, der Ersatz von Halogen durch die Nitrogruppe, findet sich häufiger beschrieben, so bei den Dibromkresolen [1]) mit Äthylnitrit und bei den Tribromkresolen [2]) mit Natriumnitrit.

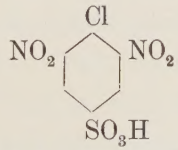
Ein Versuch, wie beim Dinitranilin auf die oben beschriebene Weise von Orthonitranilin zu Orthodichlorbenzol zu gelangen, verlief negativ.

Ebensowenig gelang die Darstellung des v-o-Dibromnitrobenzols durch Diazotieren des Dinitranilins in hochprozentiger Bromwasserstoffsäure. Hierbei trat schon beim Zufügen der Natriumnitritlösung Stickstoffentwicklung ein. Das Diazoniumbromid des Dinitranilins ist also im Gegensatz zum entsprechenden Chlorid, das noch nach Tagen unzersetzt war und Kochen vertrug, sehr unbeständig und zersetzt sich leicht zu



einem bisher noch unbekannten Körper.

Hier sei bemerkt, daß dem Versuche Ullmanns, aus



die Sulfogruppe abzuspalten, nun noch zwei Fälle (experimenteller Teil 7 u. 8) zur Seite gestellt werden können, in denen ebenfalls eine zu einem Chlor paraständige Sulfogruppe außerordentlich fest am Kerne haftet, so daß sie jedem Abspaltungsversuch widersteht.

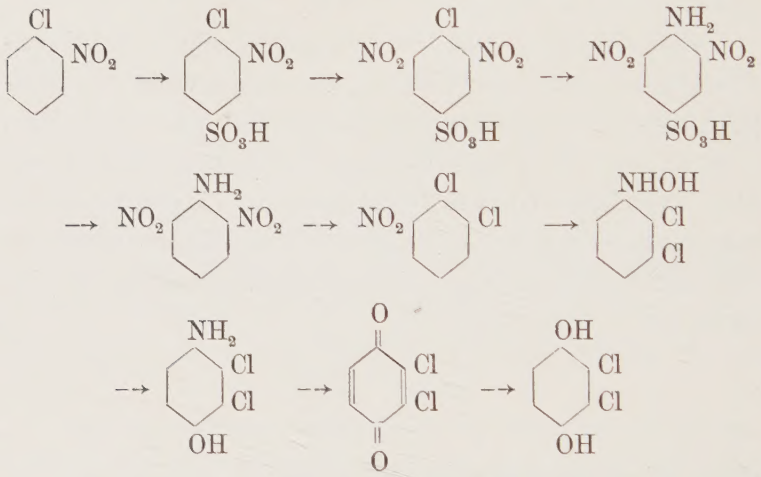
---

[1]) A. 311. 374 u. C. 1910. II. 153.

[2]) C. 1910. II. 153.

Nachdem das v-o-Dichlornitrobenzol aus Orthonitrochlorbenzol über das Dinitranilin[1]) in guter Ausbeute leicht zugängig war, bot die Darstellung des Orthodichlorchinons über das entsprechende Hydroxylamin und Paraamidophenol und Oxydation des letzteren keine Schwierigkeiten mehr.

Der Gang der Darstellung war also folgender:



Das auf diesem Wege erhaltene Orthodichlorchinon und sein entsprechendes Hydrochinon zeigen die von Peratoner und Genco angegebenen Schmelzpunkte und geben bei der Mischprobe keine Depression.

Somit ist nun also auch durch Synthese bestätigt, daß, wie Peratoner und Genco angeben, Orthodichlorhydrochinon durch Einwirkung von Sulfurylchlorid auf eine wasserfreie ätherische Lösung von Hydrochinon entsteht. Außerdem ist festgestellt worden, daß die eigentlich als selbstverständlich anzusehende Umlagerung von Chinondichlorid in das entsprechende Dichlor-

[1]) A. 366. 103.

hydrochinon mit den gebräuchlichen Mitteln, z. B. Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, nicht zu bewerkstelligen ist.

Für den einen von den obengenannten Autoren aufgefundenen Fall scheint die Feststellung der genaueren Bedingungen noch notwendig zu sein.

Des weiteren wurde auch das Orthodibromchinon und sein Hydrochinon über das v-o-Dibromnitrobenzol dargestellt.[1])

Umlagerungsversuche bei Chinondibromid nach der von Peratoner und Genco bei Chinondichlorid angewandten Methode mit schwefliger Säure in wäßriger Lösung führten ebenfalls nur zum Monobromhydrochinon und etwas Hydrochinon.

Auch hier liegen nun also im Chinondibromid und dem Orthodibromhydrochinon zwei isomere Formen vor, die nach den bisherigen Erfahrungen der Umlagerung ineinander zu widerstreben scheinen.[2])

Die Konstitution der beiden orthosubstituierten Hydrochinone ist durch den Weg zu ihrer Darstellung bewiesen.

So bliebe zur Erklärung des seltsamen Verhaltens der isomeren Chinondihalogenide und Dihalogenhydrochinone, die der gebräuchlichen Strukturformel nach unbedingt tautomer reagieren müßten, nur übrig, die **ersteren** anders, wie bisher üblich, aufzufassen.

Nachdem eine Molekulargewichtsbestimmung von Chinondibromid die Bruttoformel $C_6H_4O_2Br_2$ bestätigt hat, kann die Erklärung nur in einem anderen Aufbau des Moleküls gesucht werden.

Hierfür kann wohl nur in Betracht kommen, die Halogenatome statt an Kohlenstoff an die beiden Sauerstoffatome

---

[1]) C. 1908. [2] 44.

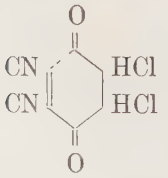
[2]) A. 349. 47.

gebunden zu denken, so daß die Chinondihalogenide als Ester der unterchlorigen bezw. der unterbromigen Säure anzusehen wären. Dem widerspricht jedoch die Existenz des Chinontetrachlorids und Chinontetrabromids, wo dann der Sauerstoff vierwertig sein und den beiden Verbindungen ein von den Chinondihalogeniden vollkommen verschiedenes Verhalten erteilen müßte, was nicht der Fall ist. Des weiteren zeigen ja die Chinondihalogenide die typischen Chinonreaktionen, wie z. B. Verschmieren mit Alkali, die bei Annahme einer Halogensauerstoffbindung infolge des wiedergebildeten Benzolrings kaum mehr eintreten dürfte.

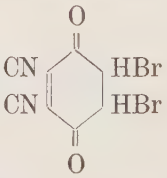
Außerdem spaltet, wie Nef in seiner für die Konstitution des Benzochinons grundlegenden Arbeit gezeigt hat, das Chinondibromid mit Wasser oder beim Erhitzen nur 1 Molekül Bromwasserstoff ab, unter Bildung von Monobromchinon, während es als Ester der unterbromigen Säure sicher 2 Moleküle HOBr verlieren würde, unter Bildung von Hydrochinon, das dann in ein Dibromhydrochinon übergehen sollte.

Mit der gebräuchlichen Formel des Chinondibromids stehen also alle Reaktionen in Einklang bis auf den Widerstand, den es seiner Umlagerung zum isomeren Hydrochinon entgegensetzt.

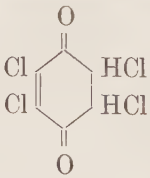
Unter diesen Umständen war es von Interesse, zu untersuchen, wie orthosubstituierte Chinone, an die, entsprechend den Chinondihalogeniden, 1 Molekül Halogen angelagert war,



oder



und



sich bei Umlagerungsversuchen verhalten würden.

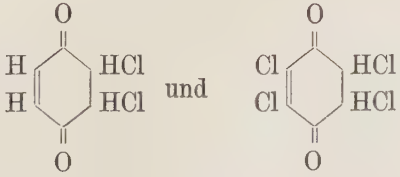
Indessen ließen sich die Additionsprodukte des Dicyanchinons überhaupt nicht isolieren. Ähnliche Erfahrungen sind mit disubstituierten Chinonen schon anderweit gemacht worden:

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf Dicyanchinon im Exsikkator bei Sonnenlicht wurde ein Produkt erhalten, das mit Alkali nicht mehr verschmierte und Halogen enthielt. Die daraus hergestellten Diacetate zeigten, daß die Versuche verschieden verlaufen waren, meistens waren sie ein Gemisch aus Mono- und Dihalogendicyanhydrochinondiacetaten, die sich durch Umkristallisieren aus Benzol und Alkohol trennen ließen. Einmal wurde das Dichlordicyanhydrochinon, ein andermal das Dibromderivat, den Zersetzungspunkten, der Analyse und dem Oxydationsprodukte nach zu urteilen, beinahe rein erhalten.

Bei der Einwirkung von Halogen auf Dicyanchinon war also die intermediäre Abspaltung von Halogenwasserstoff nicht immer zu vermeiden gewesen, so daß neben Addition auch Substitution stattfinden konnte.

Eine glatte Addition von Chlor scheint dagegen beim Orthodichlorchinon gelungen zu sein. Aus einer Lösung dieses Körpers in Nitrobenzol fiel beim Einleiten von Chlor beinahe reines Tetrachlorhydrochinon aus. Man darf hier wohl eine Anlagerung zum Dichlorchinondichlorid und folgende Umlagerung zum Hydrochinon annehmen.

Dann würden sich also zwei in ihrem Bau gleiche Körper, wie



in ihrem Verhalten diametral gegenüberstehen: Chinondichlorid unfähig zur Umlagerung in sein Hydrochinon,[1]) Dichlorchinondichlorid, überhaupt nur als sein Umlagerungsprodukt, das Tetrachlorhydrochinon zu erhalten.

Wie schon oben mitgeteilt, gelang es nicht, die von Peratoner und Genco durch Einwirkung von schwefliger Säure in wäßriger Lösung erzielte Umlagerung von Chinondichlorid in Dichlorhydrochinon wieder auszuführen. Außerdem wäre ihr Mechanismus noch ganz ungeklärt. Deshalb wurde sie in der letzten Betrachtung nicht berücksichtigt.

Es war beabsichtigt, analog der Darstellung von Dicyanchinon auch ein Dirhodanchinon darzustellen, um auch an dieses Halogen zu addieren. Leider konnte nur das schon durch ein Patent der Badischen Anilin- und Sodafabrik bekannte Monoderivat erhalten werden.[2])

---

[1]) A. 349. 47.

[2]) Friedländer 8. 140. 175070.

Experimenteller Teil.

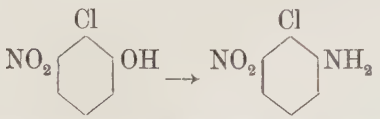
Versuch zum Austausch des Hydroxyls im v-o-Amidochlorphenol gegen Chlor.

1. o-Chlorphenol wurde nach Vorschrift[1]) nitriert und mit Eisen und Essigsäure zum entsprechenden Amin reduziert. Das salzsaure Salz wurde mit Phosphorpentachlorid und mit Phosphoroxychlorid gekocht. Es konnte jedoch, nachdem alkalisch gemacht war, bei der Vakuumdestillation kein o-Dichloranilin isoliert werden, dessen Entstehung übrigens auch recht wenig wahrscheinlich war.

Versuch zum Austausch des Hydroxyls im v-o-Nitrochlorphenol gegen Chlor.

2. Ebensowenig gelang der Austausch beim Nitrochlorphenol. Wohl färbte sich das Reaktionsgemenge dunkelrot, und es entwich Salzsäure, doch konnte ebenfalls durch Destillation im Vakuum oder im Wasserdampfstrom kein v-o-Dichlornitrobenzol erhalten werden.

Ersatz der Hydroxylgruppe im v-o-Nitrochlorphenol durch die Amidogruppe.



3. 3 g Nitrochlorphenol wurden mit 50 ccm 18 %igem alkoholischen Ammoniak im Bombenrohr 7 Stunden auf 120 bis

[1]) A. 173. 307.

130° erhitzt. Aus der abgekühlten Lösung schieden sich Kristalle aus. 3 g vom Schmelzpunkt 180°, das Ammoniumsalz des Ausgangsmaterials.

4. 3 g Nitrochlorphenol wurden mit 30%igem alkoholischen Ammoniak im Bombenrohr 13 Stunden auf 160—170° erhitzt, das alkohollösliche Reaktionsprodukt mit 2 n-Natronlauge verrieben, abgesaugt, mit Dampf destilliert und aus Ligroin umgelöst. Die Ausbeute war sehr gering, so daß sie nicht zur Analyse ausreichte. Schmelzpunkt bei etwa 80°. Der Körper ließ sich diazotieren. Dunkelgelbe bis braune Farbe der Kristalle. Versuche mit größeren Mengen in einer Eisenbombe ergaben ein schwarzes verharztes Produkt, das nicht zu verarbeiten war.

Versuch zur Nitrierung von 1,2-Dichlor-4-Amidobenzol, um durch Verkochen der Amidogruppe zum v-o-Dichlornitrobenzol zu gelangen.

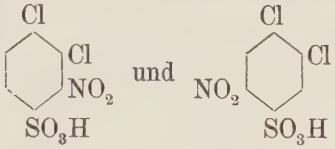
5. 16 g 1,2-Dichlor-4-Amidobenzol wurden in 350 g Monohydrat gelöst und auf 0° abgekühlt. Hierzu wurden 16 g Nitriersäure bei 0° tropfenweise zugefügt. Hiernach ließ man die Temperatur bis auf 20° steigen. Dann wurde das Gemisch auf Eis gegossen und der Niederschlag abgesaugt. Er war derartig verschmiert, daß eine weitere Verarbeitung in keinem Fall mehr möglich war.

Versuch zur Nitrierung von Orthodichlorbenzol.

6. Orthodichlorbenzol in Monohydrat wurden bei — 4 bis + 2° mit Salpeterschwefelsäure versetzt. Es resultiert 1-Nitro-3,4-Dichlorbenzol.

Versuch zur Abspaltung der Sulfogruppe.

7. 1,2-Dichlor-4-Benzolsulfosäure wurde in der üblichen Weise nitriert. Die beiden entstandenen Isomeren



wurden nach einem Patent der Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation getrennt [1]) und versucht, die Sulfogruppe abzuspalten. Hierzu wurde die Substanz mit verdünnter Schwefelsäure auf etwa 120° erhitzt und mit Wasserdampf bei 100° verblasen. Ein andermal wurde sie mit konzentrierter Schwefelsäure auf 160—170° erhitzt und mit überhitztem Wasserdampf von etwa 160° behandelt. Schließlich wurde die Sulfosäure im Bombenrohr mit Salzsäure auf 180—200° erhitzt und die Flüssigkeit ebenfalls der Wasserdampfdestillation unterzogen. In keinem Falle gingen auch nur die geringsten Spuren von v-o-Dichlornitrobenzol im Dampfstrom über.

Da aus der 1,2-Dichlor-6- oder 3-Nitro-4-Benzolsulfosäure die Sulfogruppe nicht abzuspalten war, wurde das entsprechende Amin dargestellt, um daran Abspaltungsversuche vorzunehmen.

8. 1,2-Dichlor-3- oder 6-Nitro-4-Benzolsulfosäure wurde mit Eisen- und Essigsäure reduziert, hierauf mit Soda alkalisch gemacht, filtriert, die Lauge etwas eingeengt, bis sich Kristalle zu bilden begannen, mit Salzsäure wieder stark sauer gemacht und im Bombenrohr 6 Stunden auf 180—200° erhitzt. Hierauf wurde wieder alkalisch gemacht, mit Dampf destilliert, das Destillat mit Benzol ausgeschüttelt und die Extraktion im Vakuum fraktioniert. Es konnte kein Orthodichloranilin

[1]) Friedländer 8. 92. 175022.

isoliert werden. Auch längeres Erhitzen in einer Emailbombe, 7 Stunden auf 200°, ergab kein anderes Resultat.

Darstellung von v-o-Dichlornitrobenzol. Darstellung des v-Dinitranilins.

9. Orthochlornitrobenzol wurde nach Vorschrift[1]) sulfiert, wobei die Sulfogruppe in Parastellung zum Chlor tritt. Dieses Produkt wurde nach den Angaben von Ullmann[2]) nitriert, das Chlor gegen die Amidogruppe ausgetauscht und die Sulfogruppe abgespalten. Man kommt in sehr guter Ausbeute zum 1-Nitro-2-Amido-3-Nitrobenzol.

Diazotierung des Dinitranilins.

Das v-Dinitranilin läßt sich in 65 %iger Schwefelsäure und in konzentrierter Salzsäure glatt diazotieren. Die Diazoniumlösung kann unzersetzt gekocht und mehrere Tage lang aufbewahrt werden.

Ersatz der Amido- und benachbarten Nitrogruppe durch Diazotieren in konzentrierter Salzsäure und Zusatz von Kupferpulver.

10. 20 g Dinitranilin wurden in konzentrierter Salzsäure diazotiert und mit Kupferpulver versetzt. Es trat stürmische Gasentwicklung ein, wobei sich ein gelber fester Körper aus der Lösung abschied. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit Wasserdampf übergetrieben, mit Äther aufgenommen und die ätherische Lösung über Calciumchlorid getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers hinterblieben 17,6 g Rohprodukt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Methylalkohol und Wasser

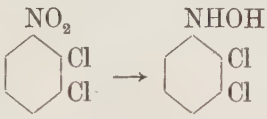
---

[1]) B. 24. 2. 3187.

[2]) A. 366. 102.

im Verhältnis 3 : 1 schmolzen die gelben Kristalle bei 61—62°. Dieser Körper ist mit dem von Hollemann gefundenen[1]) identisch und ist Orthodichlor-3-Nitrobenzol.

Reduktion von v-o-Dichlornitrobenzol zum v-o-Dichlorphenylhydroxylamin.



11. Mit Zinkstaub in neutraler mit 2 n-Ammoniumchlorid versetzter Lösung.

3,78 g Orthodichlornitrobenzol wurden genau nach Vorschrift[1]) verarbeitet. Ausbeute 2,5 g.

12. Mit Aluminiumamalgan in ätherischer Lösung.

Das Arbeiten nach dieser von Wislicenus gegebenen Vorschrift[3]) ist bedeutend sauberer und bequemer wie nach der unter 11. beschriebenen. Die Reaktionsdauer wurde vorteilhaft auf $^1/_4$ Stunde ausgedehnt. Die Ausbeute war bei Verwendung von 4 g etwas über 3 g. Das v-o-Dichlorphenylhydroxylamin schmilzt, aus niedrigsiedendem Ligroin umkristallisiert, unter Zersetzung bei 111°.

$C_6H_4ONCl_2$

0,1872 g Substanz ergaben:
12,6 ccm N = 8,05 % N
berechnet: 7,85 % N.

0,2533 g Substanz ergaben:
0,4062 g Ag Cl = 39,67 % Cl
berechnet: 39,95 % Cl.

---

[1]) R. 23. 360.
[2]) A. 316. 287.
[3]) B. 29. 494.

Orthodichlorparaamidophenol.

13. Die Umlagerung in das schwefelsaure Orthodichlorparaamidophenol erfolgte in der bekannten Weise durch Kochen des entsprechenden Hydroxylamins in schwefelsaurer Lösung

15 g v-o-Dichlorphenylhydroxylamin wurden in eine Lösung von 95 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 300 ccm Eiswasser eingetragen und auf etwa 50°, bis die Substanz gelöst war, erhitzt. Hierzu wurden etwa 250—300 ccm Wasser gegeben und aufgekocht. Beim Erkalten scheiden sich langsam weiße Nadeln des schwefelsauren Paraamidophenols aus. Ausbeute an reinem Produkt 10 g. Sie kann durch Aussalzen mit Natriumsulfat verbessert werden.

Das freie Paraamidophenol ist ein Körper von brauner Farbe und dem Schmelzpunkt 152°.

$C_6H_5ONCl_2$

0,2240 g Substanz ergaben:
16,1 ccm N = 7,90 % N
berechnet: 7,85 % N.

0,2083 g Substanz ergaben:
0,3358 g Ag Cl = 39,88 % Cl
berechnet: 39,95 % Cl.

Orthodichlorchinon.

14. 9 g schwefelsaures Paraamidophenol wurden in einen halben Liter Wasser eingetragen, worin es sich zum Teil löste. Hierzu wurden 4,5 g konzentrierte, mit Wasser schon vorher

verdünnte Schwefelsäure zugegeben, dann langsam unter Turbinieren die Lösung von 3,25 g Natriumbichromat. Es schied sich ein dunkelgelb-grün gefärbter Körper aus, der mit Äther aufgenommen wurde. Nach Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt ein dunkler kristallinischer Rückstand, der aus Ligroin umkristallisiert, den Schmelzpunkt 96° zeigt.

Orthodichlorhydrochinon.

15. Das Chinon, mit schwefliger Säure reduziert, gibt weiße Nadeln, aus Wasser umkristallisiert vom Schmelzpunkt 144°.

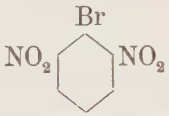
Diazotierung des Dinitranilins in bromwasserstoffsaurer Lösung.

16. Dinitranilin wurde in 35%iger Bromwasserstoffsäure gelöst. Beim Zusatz der Nitritlösung wurde Brom frei. Zugleich trat schwache Gasentwicklung ein, wobei sich ein gelber, in Wasser unlöslicher organischer Körper abschied. Die Diazoniumreaktion mit R-Salz war nicht zu erhalten. Offenbar zersetzte sich das Diazoniumbromid sofort nach seiner Entstehung.

Bei der Diazotierung des Dinitranilins in konzentrierter und 50%iger Schwefelsäure und nachherigem Zufügen von konzentrierter und das andere Mal von 35%iger Bromwasserstoffsäure trat immer nach 1—2 Minuten Gasentwicklung und Abscheidung eines gelben Produktes ein. Auch Zusatz von Kupferpulver änderte nichts am Resultat. Der ausgeschiedene gelbe Körper wurde mit Äther aufgenommen, die Lösung über Calciumchlorid getrocknet, mit Natriumbicarbonat, dann mit Wasser gewaschen und der Äther abdestilliert. Als Rückstand bleibt ein gelber kristallinischer Körper vom Schmelzpunkt 103°.

0,1845 g Substanz ergaben 0,1402 Ag Br, dies entspricht 32,34% Br.

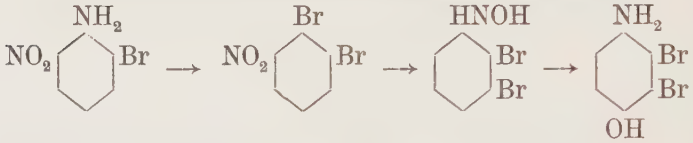
Dieser Prozentgehalt stimmt auf das



indem sich hierfür der Bromgehalt auf 32,29 % berechnet.

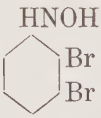
Orthodibromchinon.

Der Weg hierzu führte über folgende Körper:



Zur Darstellung des an erster Stelle angeführten Körpers, die nach einer Vorschrift von Hollemann erfolgte,[3]) ist zu bemerken, daß nach der Bromierung auf ein gründliches Eindampfen im Vakuum geachtet werden muß, sonst erhält man durch das darauffolgende Erhitzen auf 150° höher bromierte Produkte. Die Diazotierung erfolgte glatt in starker Schwefelsäure. Nach Hinzufügen der berechneten Menge Natriumbromid zur Diazoniumlösung wurde mit Kupferpulver versetzt und verkocht. Man erhielt in guter Ausbeute das v-o-Dibromnitrobenzol.

v-o-Dibromphenylhydroxylamin.



17. Die Reduktion des v-o-Dibromnitrobenzols erfolgte glatt mit Aluminiumamalgan nach der von Wislicenus an-

[1]) C. 1908 [2]. 44.

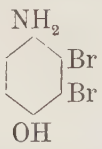
gegebenen Methode[1]) in guter Ausbeute. Nach dem Abdestillieren des Äthers kristallisiert ein gelblichweißes Produkt, welches unter Zersetzung bei 83—85° schmilzt. Es ist selbst aus niedrigsiedendem Ligroin nicht gut umzukristallisieren, da beim Erwärmen zum Sieden schon immer teilweise Zersetzung stattfindet.

$C_6H_5ONBr_2$

0,2944 g Substanz ergaben:
14,5 ccm N = 5,48 % N
berechnet: 5,25 % N.

0,2325 g Substanz ergaben:
0,3303 g Ag Br = 60,45 % Br
berechnet: 60,00 % Br.

Orthodibromparaamidophenol.



18. Aus dem entsprechenden Hydroxylamin durch Umlagerung in schwefelsaurer Lösung.

5 g v-o-Dibromphenylhydroxylamin wurden in eine Lösung von 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure in 60 g Eiswasser eingetragen und bis zu seiner Lösung auf 50—60° erwärmt. Nach dem Zufügen von etwa 300 ccm Wasser wird aufgekocht. Durch Aussalzen mit Natriumsulfat aus der erkalteten Lösung wird das schwefelsaure Orthodibromparaamidophenol in guter Ausbeute erhalten. Analysiert wurde das freie Orthodibromparaamidophenol.

---

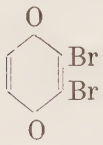
[1]) B. 29. 494.

$C_6H_5ONBr_2$

0,1556 g Substanz ergaben:
7,6 ccm N = 5,64 % N
berechnet: 5,25 % N.

0,2432 g Substanz ergaben:
0,3392 g Ag Br = 59,35 % Br
berechnet: 60,00 % Br.

Orthodibromchinon.

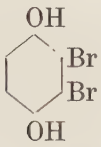


19. 7,5 g schwefelsaures Orthodibromparaamidophenol wurden in etwa einen halben Liter Wasser eingetragen, hierzu 3 g konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser verdünnt zugegeben. Unter Turbinieren ließ man dann die Lösung von 2 g Natriumbichromat zufließen. Das hierbei nach einiger Zeit abgeschiedene dunkelgefärbte Produkt wurde mit Äther aufgenommen. Nach dem Abdestillieren desselben wurde der kristallinische Rückstand aus Ligroin umkristallisiert. Schmelzpunkt 121°.

$C_6H_2O_2Br_2$

0,1706 g Substanz ergaben:
0,2433 g Ag Br = 60,69 % Br
berechnet: 60,15 % Br.

Orthodibromhydrochinon.



20. Das entsprechende Orthodibromhydrochinon wurde durch Reduktion mit schwefliger Säure erhalten. Schmelzpunkt 178°. Sein Diacetat schmilzt bei 158°.

Versuch zur Umlagerung von Chinondichlorid nach den Angaben von Paratoner und Genco.[1])

21. 2 g Chinondichlorid wurden in 300 ccm Wasser, das auf 0° abgekühlt war, aufgeschlämmt und Schwefeldioxyd bis zur Sättigung eingeleitet. Hierauf blieb der Kolben verschlossen, von Eis umgeben, 3 Tage stehen. Schon nach einigen Stunden begann die Substanz allmählich in Lösung zu gehen. Nach 3 Tagen war alles gelöst, die Lösung selbst etwas gelblich gefärbt. Nun wurde ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Aus dem rötlich gefärbten flüssigen Rückstand konnte nur Monochlorhydrochinon vom Schmelzpunkt 104° isoliert werden. Dichlorhydrochinon konnte trotz zahlreicher Wiederholungen des Versuchs, der immer gleich verlief, nie gefunden werden.

Einwirkung von Natriumbisulfit auf Chinondichlorid.

22. 3 g Natriumbisulfit wurden bei 0° in 400 ccm Wasser aufgelöst und 5 g Chinondichlorid hinzugegeben. Nach etwa 3 Tagen wurde Monochlorhydrochinon isoliert.

---

[1]) Gazz. chim. 24. II. 384.

Versuch, Chinondichlorid in flüssigem Schwefeldioxyd umzulagern.

23. Ein kleiner Kolben mit Chinondichlorid wurde in eine Kältemischung gestellt und Schwefeldioxyd eingeleitet. Dieses verdichtete sich zur Flüssigkeit und löste das Chinondichlorid. Der Kolben blieb einige Stunden verschlossen stehen. Sodann wurde durch einen trocknen Luftstrom das Schwefeldioxyd verjagt. Es hinterblieb Ausgangsmaterial.

Versuche zur Umlagerung von Chinondichlorid, bei denen die Reaktionsflüssigkeiten der freiwilligen Verdunstung überlassen wurden.

24. Chinondichlorid wurde in wasserfreiem Äther gelöst und der freiwilligen Verdunstung ausgesetzt. Nach mehreren Tagen war der Äther verdunstet, der Rückstand war mit brauner, offenbar zersetzter Substanz überzogenes kristallinisches Chinondichlorid. Das Produkt verschmierte mit Alkali und hatte den Schmelzpunkt 144 °.

25. Chinondichlorid wurde in wasserfreiem Äther gelöst, in die Lösung wurde schweflige Säure eingeleitet und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand zeigte die Eigenschaften und den Schmelzpunkt des Chinondichlorids.

26. Chinondichlorid wurde in wasserfreiem Äther gelöst und in einer Kältemischung unter Lichtabschluß Chlor bis nahezu zur Sättigung eingeleitet, dann ebenso schweflige Säure. Beim Herausnehmen aus der Kältemischung war der Kolben schon handwarm. Nach einer Minute geriet die Flüssigkeit ins Sieden und schied in Wolken einen feinen kristallinischen

weißen Körper aus.[1]) Die Reaktionstemperatur fiel darauf wieder und die Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand bestand aus Chloranil.

27. Hydrochinon wurde in wasserfreiem Äther gelöst und schweflige Säure eingeleitet. Hierbei färbte sich die Lösung intensiv gelb, wohl unter Bildung der bekannten Schwefligsäureadditionsprodukte an Hydrochinon. Erst nach längerem Durchleiten zeigt sie sich gesättigt. Beim folgenden Durchleiten von Chlor fiel beinahe sofort in ähnlicher Weise wie beim vorhergehenden Versuch ein weißer Körper aus. Bis nahezu zur Sättigung wurde weiter eingeleitet. Nach der freiwilligen Verdunstung erwies sich der Rückstand als Chloranil.

Versuche, bei denen das Lösungsmittel durch trockene Gasströme verjagt wird.

28. Chlor wurde in eine ätherische Lösung von Chinondichlorid eingeleitet. Nach Verdunstung des Lösungsmittels im trockenen Luftstrom blieb Chinondichlorid unverändert zurück. Gearbeitet wurde dabei im Dunkeln und in der Kälte.

29. Durch die ätherische Lösung von Chinondichlorid wurde Schwefeldioxyd geleitet und der Äther in der Atmosphäre dieses Gases verdampft. Der Rückstand war unverändertes Chinondichlorid.

---

[1]) Wurde bei diesem wie in einem der folgenden Versuche Chlor länger als bis nahezu zur Sättigung eingeleitet, entzündeten sich die aus dem Kolben entwichenen Dämpfe an der Luft von selbst und brannten bis zur Oberfläche der ätherischen Flüssigkeit unter starker Rußentwicklung ab. Derselbe Vorgang spielt sich beim Einleiten von Chlor in reinen Äther ab.

Tetrachlorhydrochinon aus Orthodichlorchinon.

30. In eine Lösung von Orthodichlorchinon in Nitrobenzol wurde Chlor eingeleitet. Die ursprünglich dunkle Flüssigkeit wird zusehends heller, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer kristallinischer Körper aus, welcher abgesaugt, mit Benzol nachgewaschen und daraus umkristallisiert wurde. Gelblichweiße Kristalle vom Schmelzpunkt 232°. Das Produkt verschmiert nicht mit Alkali und reduziert Fehlingsche Lösung. Durch diese Eigenschaften und seinen Schmelzpunkt ist es als Tetrachlorhydrochinon charakterisiert.

Einwirkung von Chlor auf Dicyanchinon.

31. Dicyanchinon wurde auf ein Uhrglas fein aufgestreut, in einen Exsikkator gebracht und evakuiert. Hierauf wurde Chlor bis zum Ausgleich mit dem Atmosphärendruck eingeleitet. Nachdem etwa 36 Stunden dem Sonnenlichte ausgesetzt war, war das braune Dicyanchinon in einen weißen Körper vom Zersetzungspunkte annähernd 250° verwandelt. In Natronlauge löste sich der Körper, sehr leicht grünlich fluoreszierend, mit gelblicher Farbe auf, ohne zu verschmieren. Auf Säurezusatz verliert die Lösung ihre Farbe, behält jedoch ihre leicht grüne Floreszenz. Die Lösung des Körpers in konzentrierter Schwefelsäure fluoresziert sehr stark grün. Beim stärkeren Kochen in Wasser färbt sich die Flüssigkeit allmählich rot unter Blausäureentwicklung.

0,2948 g Substanz ergaben:
0,3897 $AgCl = 32{,}70\,\%$ Cl
auf Dichlordicyanhydrochinon $C_8H_2O_2N_2Cl_2$
berechnet: $31{,}22\,\%$ Cl.

Im Exsikkator Dämpfen von rauchender Salpetersäure ausgesetzt, färbte sich die Substanz fast momentan gelbbraun, zeigte nunmehr chinoide Eigenschaften und zersetzte sich in alkoholischer, mit ganz geringen Mengen Wasser versetzter Lösung, diese rot färbend, unter Blausäureentwicklung.

Aus diesen Eigenschaften läßt sich schließen, daß das durch Chloraddition an Dicyanchinon entstandene Produkt mit dem von Thiele und Günther beschriebenen Dichlordicyanhydrochinon[1]) identisch ist.

Versuche zur Addition von Chlor an Dicyanchinon in verschiedenen Lösungsmitteln.

32. Bei Verwendung von Chloroform und Tetrachlorazetylen war das Auftreten von Salzsäure nicht zu vermeiden, so daß keine einwandfreie Additionsreaktion erzielt werden konnte.

In Tetrachlorkohlenstoff ist Dicyanchinon sehr schlecht löslich.

Chlor und Orthodichlorchinon im Exsikkator.

33. Eine Einwirkung von Chlor auf Orthodichlorchinon im Exsikkator, wie bei der Darstellung von Dichlordicyanhydrochinon, konnte nicht festgestellt werden.

Molekulargewichtsbestimmung von Chinondibromid durch Schmelzpunktserniedrigung.

34. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwandt, und zwar auf 0,3987 g Chinondibromid 21,9768 g Benzol. Hierbei betrug die Schmelzpunktserniedrigung 3,443. Hiernach be-

---

[1]) A. 349. 55.

rechnet sich das Molekulargewicht von Chinondibromid auf 263,00. Dies stimmt auf die Bruttoformel $C_6H_4O_2Br_2$, die dem Molekulargewicht 268 entspricht.

Monorhodanhydrochinon.

35. 1 Molekül Chinon wurde in Alkohol gelöst. Hierzu wurde 1 Molekül konzentrierter Schwefelsäure mit Alkohol verdünnt zugegeben, unter Rühren wurde sodann die konzentrierte Lösung von Rhodankalium zugetropft, die überschüssige Säure mit Kalilauge bis zur schwach sauren Reaktion abgestumpft, vom Kaliumsulfat abfiltriert und im Vakuum eingedampft. Nachdem bis zur Hälfte eingeengt war, wurde mit Wasser bis zur Trübung versetzt und weiter vom Alkohol befreit. Hierauf wurde nach dem Erkalten der ausgeschiedene Körper abfiltriert und aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Schmelzpunkt 172°.

$C_7H_5O_2NS$

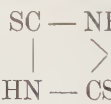
0,3296 g Substanz ergaben:

0,4748 g $BaSO_4$ = 19,79% S

berechnet: 19,20% S.

Anmerkung.

Rhodankalium muß in berechneten Mengen zugesetzt werden, da der Verbrauch der angewandten Schwefelsäure durch überschüssig hinzugefügtes Rhodankalium nicht durch alkalische Reaktion angezeigt wird. Bei Verwendung von überschüssigem Rhodankalium wurde neben dem Monorhodanhydrochinon Persulfocyansäure isoliert. Schmelzpunkt 210°.



$C_2H_2H_2S_3$

0,1351 g Substanz ergaben:

0,0783 g CO_2 = 15,80 % C

berechnet: 16,00 % C

und 0,0177 g H_2O = 1,47 % H

berechnet: 1,3 % H

0,2076 g Substanz ergaben:

0,9589 g $BaSO_4$ = 63,44 % S

berechnet: 64,0 % S.

Robert Noske, Borna-Leipzig, Großbetrieb für Dissertationsdruck.

Lebenslauf.

Ich bin als Sohn des protestantischen Fabrikanten Dr. Friedr. Engelhorn am 7. Oktober 1886 zu Mannheim geboren und auf den Namen Friedrich Karl getauft. Dort besuchte ich die Vorschule und das Gymnasium. Nachdem ich das Abiturium 1904 bestanden hatte, trat ich beim 1. Hess. Garde-Dragonerregiment Nr. 23 als Einjähriger ein. Nach abgeleisteter Dienstzeit bezog ich die Universität München. Im Sommer und Herbst 1906 hielt ich mich in England auf. Nach meiner Rückkehr setzte ich mein Studium in Dresden an der Technischen Hochschule fort, wo ich im Herbst 1908 das Vorexamen bestand. Vom Sommersemester 1909 an studierte ich an der Universität Straßburg, wo ich im Januar 1911 meine Dissertation begann und Ende Juli 1913 das Rigorosum bestand.